

(43)

546.41'221.: 546.226: 541.127.1
CaSの硫酸塩化速度について

川崎製鉄 技術研究所 ○越田孝久 小笠原武司

1. 緒言: CaS の硫酸塩化についての基礎実験として高純度試薬を用いて20~125℃の低温域と400~1000℃の高温域における硫酸塩化速度について検討した結果を報告する。

2. 実験方法: 実験には純度99.99%, 比表面積4.5m²/gのCaS 試薬を用いた。20~125℃の実験では一定の水蒸気分圧の空気によって酸化させ、硫酸塩S, 遊離S, チオ硫酸塩Sを分析した。400~1000℃の実験ではO₂ 5.0, 20.8, 50.0% (N₂ balance)のガス雰囲気中での酸化を熱天秤を用いて測定した。

3. 実験結果:

(1) 20~125℃における実験

CaS の硫酸塩化率と中間生成物量について主な結果を表1に示す。また図1に反応時間24hrにおける硫酸塩化率を示す。硫酸塩化率は、50~100℃ではほとんど差が認められず、水蒸気分圧の影響もなかった。50℃以下では硫酸塩化はかなり遅く、20℃, 30日間で硫酸塩化率は0.7%であった。硫酸塩化過程での中間生成物の遊離S, チオ硫酸塩Sの生成反応は温度、湿分の影響をうけ速い。

(2) 400~1000℃における実験

反応の初期は界面反応律速で速く、粒子表面にCaSO₄層が生成すると拡散律速となりゆるやかな反応速度となる。図2は明らかに拡散律速段階になっている反応時間200minのときの硫酸塩化率と温度の関係を示すが、温度の影響は大きい。また反応の拡散律速モデルから拡散速度定数を求め、そのアレニウス図を

図3に示す。拡散の活性化エネルギーは平均値として13.5 (Kcal/mol)が得られた。

4. 結言: 低温において硫酸塩化を促進するためにはおよそ50℃以上の温度を必要とすることがわかった。400~1000℃での酸素による硫酸塩化速度に対する温度の影響は大きく、拡散律速過程に入ると速度はいちじるしく低下する。

表1 CaSの硫酸塩化率と中間生成物量

反 応 条 件			遊離S	チオ硫酸塩S	硫酸塩S	硫酸塩S/全S
反応温度	水蒸気分圧	反応時間	(mg/g CaS)	(mg/g CaS)	(mg/g CaS)	(%)
35℃	42.2mmHg	24hr	9.6	32.4	3.9	0.9
55	118.1	"	105.2	67.3	14.1	3.2
65	187.6	"	176.1	92.1	8.6	1.9
75	289.2	"	208.7	21.6	11.0	2.4
100	"	"	215.0	13.4	13.4	3.0
125	"	"	232.0	8.2	16.4	3.7
20	17.5	30 day	57.2	112.6	3.0	0.7
45	71.5	5 "	183.6	20.1	10.9	2.5

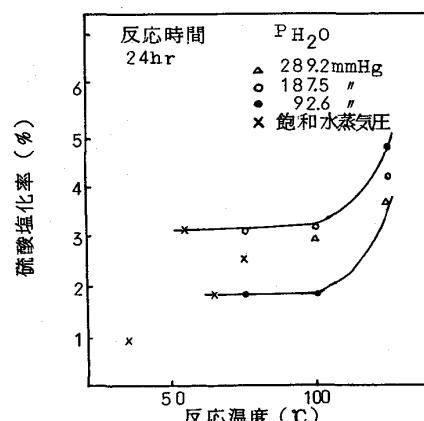


図1 低温域 (<125℃) での硫酸塩化率

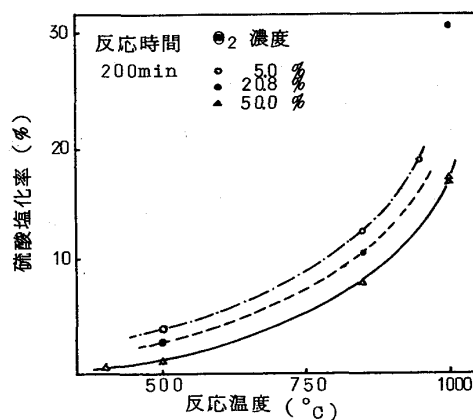
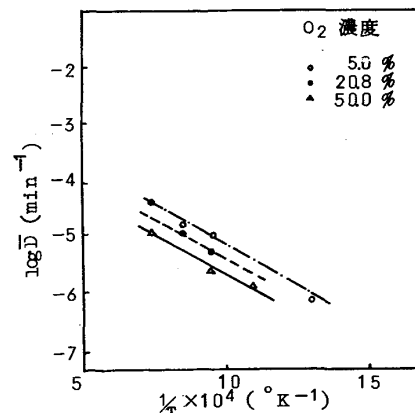


図2 高温域 (400~1000℃) での硫酸塩化率

図3 拡散速度定数 $\bar{D}$ のアレニウスプロット

参考文献 1) 鈴木ほか: 鉄と鋼 64 (1977) S355 2) 田中ほか: 鉄と鋼 63 (1977), S 60